

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EP 99/6799



REC'D 27 OCT 1999

WIPO

PCT

4

Bescheinigung

Die Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien in Düsseldorf/Deutschland hat eine
Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Sprühbarer Schmelzklebstoff"

am 21. September 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 09 J und A 61 F der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 13. Juli 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Zeichen: 198 43 141.4

Nietiedt

Henkel KGaA
Dr. Mathes/Ge
17.09.1998

Patentanmeldung

H 3381

„Sprühbarer Schmelzklebstoff“

Die Erfindung betrifft einen sprühbaren Schmelzklebstoff auf der Basis eines weitgehend amorphen Poly- α -olefins (APAO) mit einem Erweichungspunkt (Ring- und Kugel-Methode) zwischen 70 und 130 °C, einer Schmelzviskosität bei 190 °C zwischen 1 000 und 20 000 mPas, einer Dichte $< 0,90 \text{ g/cm}^3$, einer Nadelpenetration zwischen 8 und 40 0,1 mm und mit einem Molekulargewicht von max. 100 000 (Gewichtsmittel) bzw. min. 4 000 (Zahlenmittel), wobei die aus dem Gewichtsmittel und dem Zahlenmittel gebildete Differenz den sechsfachen Wert des Zahlenmittels nicht übersteigen darf, mit einem Zusatz an Harzen und Ölen. Die Erfindung betrifft ebenso die Herstellung dieses Schmelzklebstoffes sowie seine Verwendung.

Ein derartiger Schmelzklebstoff ist bekannt. In der EP 0 442 045 B1 wird nämlich eine sprühbare Heißschmelzmasse auf der Basis des obengenannten Poly- α -olefins mit nicht über 30 Gew.-% an Zusätzen, insbesondere an Wachsen und/oder Harzen, beschrieben. Auch der Einsatz von paraffinischen oder aromatischen Ölen ist möglich. Die Beispiele enthalten Ethen/Propen/Buten-1-Terpolymere und plastische Mikrowachse sowie teilweise auch ein Kohlenwasserstoff-Harz. Die Viskositäten liegen bei 2 700 bzw. 3 400 mPas bei 190 °C.

In der technischen Information „Vestoplast: Klebstoff für Hot-Melt-Anwendungen“ des Unternehmens Hüls aus dem Jahre 1996 wurde eine Reihe von ataktischen Poly- α -olefin-Co- und Terpolymeren aus den Monomeren Ethylen;

Propylen und 1-Buten beschrieben. Derartige Polymere besitzen auf unpolaren Substraten, wie z.B. Polyethylen und Polypropylen, ein ausgezeichnetes Benetzungsverhalten. Eine Steigerung der Klebkraft kann durch Kombination mit klebrigmachenden Harzen oder Weichmachern erreicht werden. An Harzen werden insbesondere weitgehend gesättigte Kohlenwasserstoff-Harze empfohlen. Bis zu einer Zusatzmenge von 30 % wirkt das Harz als Weichmacher. Oberhalb von 35 % nimmt die Mischung die Eigenschaft des Harzes an und wird hart und

spröde. Die Zugfestigkeit nimmt bei einer Mischung aus Poly- α -olefin und Harz im Verhältnis von 70 zu 30 Gew.-Teilen um mindestens 20 % ab, wenn das Verhältnis auf 50 zu 50 Gew.-Teile zu Lasten des Poly- α -olefins verändert wird. Der Zusatz von Wachsen dient unter anderem zur Feineinstellung der Viskosität und zur Verringerung des Fädenziehens. Als Weichmacher werden in den meisten Fällen Polybutene mit einem niedrigeren Molekulargewicht empfohlen. Preisgünstiger ist es, paraffinische oder naphthenische Mineralöle zu verwenden. Die Richtrezeptur für sprühbare Schmelzklebstoffe für Hygieneartikel enthält 70 Teile Vestoplast 704 (ein Poly- α -olefin), 25 Teile Escorez 5380 (ein hydriertes Polycyclopentadien), 5 Teile Napvis D 10 (ein bei Raumtemperatur flüssiges Polybuten) und 0,4 Teile Irganox 1010 (ein Antioxidans für Polyolefine). Dieser bekannte Sprüh-Schmelzklebstoff hat eine Schmelzviskosität von 2 000 mPas bei 190 °C und einen Erweichungspunkt von 91 °C.

Dieser sprühbare Schmelzklebstoff zeigt keine guten Klebeeigenschaften. So sind insbesondere die Haftwerte schon anfangs niedrig und sie verringern sich noch bei weiterer Lagerung. Weitere Nachteile sind eine deutliche Verringerung der Haftwerte im nassen Zustand, die sogenannten „Naßwerte“ oder „Naßfestigkeit“.

Da die in dieser Erfindungsmeldung beschriebenen Klebstoffe insbesondere Verwendung zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes finden, beispielsweise für einen mindestens einen Vliesstoff („nonwoven“) enthaltenen Verbundwerkstoff, ist

es unerlässlich, daß die Haftwerte bei einer Lagerung, wie auch die im nassen Zustand erreichten Haftwerte die Anfangswerte nicht unterschreiten. Die Klebstoffe finden in zunehmenden Maße Eingang in viele Bereiche des täglichen Lebens, da sie in der Regel eine einfache, dauerhafte und sichere Methode zur Fixierung von Materialien darstellen. Verbundwerkstoffe, wie sie insbesondere im Bereich der persönlichen Hygiene vorkommen, sind meist Materialien mit

begrenzter Gebrauchsdauer, die beispielsweise nach einmaliger Benutzung weggeworfen werden, insbesondere Einmalprodukte. Zu diesen Produkten zählen vornehmlich Windeln, Binden oder Slipeinlagen etc., deren Aufgabe es ist, Körperflüssigkeiten wie z.B. Urin und Blut aufzunehmen. Aufgrund dieser Tatsache muß der im Verbundwerkstoff eingesetzte Klebstoff auch im „nassen“ Zustand den Verbund zusammenhalten. Dies ist nur möglich, wenn die sogenannten „Naßwerte“ im Niveau der Anfangswerte liegen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht daher darin, die Haftung zu verbessern. Das gilt vor allem für die Anfangshaftung, aber auch für die Haftung nach einer gewissen Alterung sowie der Naßfestigkeit. Darüber hinaus sollten aber auch möglichst noch die Haftwerte von den Verarbeitungsbedingungen unabhängiger werden, insbesondere von der Sprühtemperatur, der Auftragsmenge und der Applikationsart. Die Sprüheigenschaften sowie weitere wichtige Verfahrens- und Gebrauchts-Eigenschaften sollten jedoch möglichst nicht verschlechtert werden.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Zusammensetzung des sprühbaren Schmelzklebstoffes, nämlich aus

- A) 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 50 Gew.-% mindestens eines weitgehend amorphen Poly- α -olefins mit einem Erweichungspunkt (Ring- und Kugel-Methode) zwischen 70 und 130 °C, einer Schmelzviskosität bei 190 °C zwischen 1 000 und 20 000 mPas, einer Dichte $< 0,90 \text{ g/cm}^3$ einer Nadelpenetration zwischen 8 und 40 0,1 mm, einem Molekulargewicht von max. 100 000 (Gewichtsmittel) bzw. mindestens 4 000 (Zahlenmittel), wobei die aus dem Gewichtsmittel und dem Zahlenmittel des Molekulargewichtes gebildete Differenz den sechsfachen Wert des Zahlenmittels nicht übersteigen darf,
- B) 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% mindestens eines Öls aus einem bei 20 °C flüssigen gesättigten Kohlenwasserstoff mit relativ niedrigem Dampfdruck, insbesondere mindestens eines Mineralöls, sei es auf paraffinischer oder naphthenischer Basis und vor allem mindestens eines medizinischen Weißöls,

C) 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 25 bis 50 Gew.-% mindestens eines Kohlenwasserstoff-Harzes mit einem Erweichungsbereich von 70 bis 140, insbesondere von 80 bis 120 °C, wobei als Kohlenwasserstoff-Harze vor allem Harze mit 5 bis 9 C-Atomen in Frage kommen, wobei diese teil- bzw. vollhydrogenierte, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffharze, Polyterpenharze und modifizierte Polyterpenharze sowie Naturharze beinhalten, und

D) gegebenenfalls Zusätzen wie Wärme- und Licht-Stabilisatoren, optische Aufheller, Antistatika, Gleit- und Antiblockmittel, Nukleierungsmittel, Farbstoffe, Pigmente sowie flammhemmende Mittel, mit einer Viskosität von 500 bis 4 000, insbesondere von 700 bis 1 900 mPas (Brookfield Modell RVT DV II, 150 °C, Spindel 27; nach ASTM D 3236-88).

Bei den Poly- α -olefinen (Komponente A) handelt es sich um Polymere, wie sie in der EP 0 442 045 B1 beschrieben sind. Ihr Inhalt wird ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gemacht.

Bevorzugte Polyolefine sind entweder vollständig amorph oder weisen nur eine geringe Kristallinität auf. Die Schmelzwärme zum Aufheizen auf 180 °C (ΔH) nach DTA-Analyse in Anlehnung an DIN 53765 darf daher nur zwischen 330 bis 500 J/g, insbesondere 370 bis 450 J/g, und die spezifische Wärmekapazität von 20 bis 200 °C nach DTA-Analyse in Anlehnung an DIN 53765 sollte zwischen 1,0 bis 4,0 J/g · K, insbesondere 1,7 bis 3,2 J/g · K liegen. Die Glasübergangstemperatur T_g , die ebenfalls mittels DTA-Analyse an DIN 53765 zu bestimmen ist, sollte in einem Bereich von -15 °C bis -40 °C, insbesondere -25 °C bis -38 °C liegen.

Geeignete Produkte können beispielsweise hergestellt werden durch radikalischen Abbau marktgängiger, weitgehend amorpher Poly- α -olefine mit Erweichungspunkten zwischen 80 und 140 °C und Viskositäten zwischen 5 000 und 100 000 mPas bei 190 °C. Diese Herstellungsmethode ist Gegenstand der deutschen Patentanmeldung P 40 00 695.6. Sie können aber auch durch jedes andere Verfahren hergestellt werden, vorausgesetzt, sie weisen anschließend die anspruchsgemäßen Merkmale auf.

Geeignete, weitgehend amorphe Poly- α -olefine können zur Verbesserung der Haftung auf üblichen Substraten funktionelle Gruppen tragen. Diese funktionellen Gruppen können entweder durch Copolymerisation mit geringen Mengen funktioneller Monomere oder vorzugsweise durch radikalische Umsetzung marktgängiger Poly- α -olefine mit derartigen funktionellen Monomeren eingebracht werden. Geeignete Monomere sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, ~~Fumarsäure, Acryl- und Methacrylsäure, Itaconsäure, Aconitsäure und deren~~ Derivate wie z.B. Ester oder Amide sowie Vinyltrimethoxysilan (VTMO) und 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO; $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$). Sie werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Poly- α -olefin, eingesetzt. Dabei werden übliche Radikalstarter wie z.B. Dicumylperoxid oder 2,2'-Azo-bis(2-acetoxy-propan) in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-% eingesetzt. Die Pfropfreaktion findet dann bei erhöhten Temperaturen, in der Regel zwischen 100 und 300 °C statt. Man erhält auf diese Weise Polymere mit hoher Kohäsion und verbesserter Adhäsion gegenüber bestimmten Substraten wie Metall-, Kunststoff- oder Glasoberflächen.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das weitgehend amorphe Poly- α -olefin ein binäres oder ternäres Copolymerisat aus Olefinen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Dieses Copolymerisat hat im Vorzugsbereich folgende Monomerenzusammensetzung:

3 bis 75 Gew.-% eines α -Olefins mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen,
 25 bis 95 Gew.-% Propen und
 0 bis 20 Gew.-% Ethen.

Darüber hinaus können, wie bereits erwähnt, noch funktionelle Monomere mit gebunden sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als α -Olefin mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen Buten-1 verwendet. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener erfindungsgemäßer Poly- α -olefine eingesetzt werden. Derartige Poly- α -olefine werden unter folgenden Handelsbezeichnungen vertrieben: Vestoplast®, Rexene® usw..

Die Komponente B umfaßt Öle aus bei 20 °C flüssigen, insbesondere dünnflüssigen (20 bis 300 mPas), weitgehend gesättigten Kohlenwasserstoffen mit einem relativ niedrigen Dampfdruck, insbesondere Mineralöle, sei es auf paraffinischer oder naphthenischer Basis und vor allem medizinische Weißöle, welche nach FDA 175 105 für Lebensmittel zugelassen sind. Diese Weißöle haben eine Viskosität von 25 bis 230 mPas, insbesondere von 110 bis 230 mPas, gemessen nach DIN 51562 bei 20 °C. Diese Öle dienen u.a. zur Feineinstellung der Viskosität. Derartige Öle werden unter folgenden Handelsbezeichnungen vertrieben: Primol352®, Essomarcot-Reihe®, Pionier 0352®; Drakeol35 ®; Kaydol®, Ondina G-Reihe®, Catenex-Öle N® usw..

Die Komponente C beinhaltet vor allem als Kohlenwasserstoff-Harz ein weitgehend, insbesondere vollständig hydriertes Polycyclopentadien-Harz. Konkrete Beispiele dafür sind: MBG®-Reihe; Regalite R und X®-Reihe; Zonarez®-Reihe; Zonatac®-Reihe; Betaprene® AC, AF, AL, AR, B, BC, BR-Reihe; Betalite®-Reihe; Eastotac-Reihe®; ECR-Reihe®; Escorez-Reihe®; Wingtack-Reihe® usw..

Die Komponenten B und C sollten zusammen mindestens 30, vorzugsweise mindestens 35 und insbesondere mindestens 45 Gew.-% ausmachen, bezogen auf die Summe der Komponenten A, B und C. Mit anderen Worten: Der Gehalt des Poly- α -olefins sollte maximal 70 %, insbesondere max. 65 und vor allem max. 55 Gew.-% betragen, bezogen auf die Komponenten A, B und C.

Neben diesen wesentlichen Komponenten können noch weitere Stoffe zugesetzt werden, z.B. Wärme- und Licht-Stabilisatoren, optische Aufheller, Antistatika, Gleit- und Antiblockmittel, Nukleierungsmittel und Farbstoffe, Pigmente sowie flammhemmende Mittel.

Als Antioxidans kommt vor allem Irganox 1010 in Frage, und zwar in einer Menge von 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Schmelzklebstoff insgesamt. Weitere Stabilisatoren sind vor allem Irganox PS 800; Irgastab DBTM, Tinuvin P, Wingstay-Reihe; Wingstay SN-1; Evernox 10 usw..

Es können auch vollsynthetische thermoplastische Polymere zugesetzt werden, insbesondere Polypropylen, z.B. um die Erweichungstemperatur zu verändern. Dazu geeignete Polypropylentypen sind: ataktisches Polypropylen, Homo-Polypropylen, statistische Copolymere, Blockcopolymere und Pfropfcopolymere von Propylen. Aber auch andere synthetische Polymere kommen in Frage, z.B. ~~Ethylen/Vinylacetat-Copolymere, Ethylen/Acrylsäure-Copolymere, Polyisobuten, Polybuten, isotaktisches Poly-1-buten, Styrolblockcopolymere und Kautschuk.~~ Ihr Anteil beträgt 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 45 Gew.-%, bezogen auf den Schmelzklebstoff insgesamt.

Zur Herstellung des Schmelzklebstoffes werden die obengenannten Rohstoffe in der Schmelze unter einer Inertgas-Atmosphäre und/oder unter Vakuum gemischt, bis sie homogen sind. Die Temperatur der Schmelze beträgt zweckmäßigerweise 150 bis 200 °C. Weiterhin ist zu beachten, daß der hergestellte Schmelzklebstoff keine Stippen hat.

Der erhaltene Schmelzklebstoff ist im wesentlichen gekennzeichnet durch seine Viskosität von 500 bis 4 000, vorzugsweise von 700 bis 1 900 mPas bei 150 °C, gemessen nach Brookfield Modell RVT DVII; 150 °C; Spindel 27, nach ASTM D 3236-88.

Außerdem ist er gekennzeichnet durch seine gute Sprühbarkeit, und zwar sowohl wenn es um das „Atomisieren“ der Schmelze als auch um das sogenannte „Spinnsprühen“ geht.

Beim erstgenannten Verfahren handelt es sich um ein Zerstäuben der Schmelze in feine Schmelzetröpfchen, während beim „Spinnsprühen“ ein Schmelzefaden drallförmig die Sprühdose verläßt und, ohne abzureißen, in einer spiralförmigen Bahn auf dem zu beschichtenden Substrat abgelegt wird. Die Sprühtechnologie erlaubt generell einen kontaktlosen Auftrag und das Beschichten von unebenen, unregelmäßigen Flächen. Sie eignet sich weiterhin für Anwendungen, wo zwar einerseits eine flächige Verklebung gewünscht wird, andererseits aber gefordert wird, daß die verklebte Ebene für Luft oder Feuchtigkeit durchlässig ist. Durch die Tatsache, daß kein vollflächiger Auftrag erfolgt, kann Material eingespart werden.

Ein weiterer Vorteil zeigt sich bei der Beschichtung temperaturempfindlicher Substrate. Durch den kontaktlosen Auftrag und aufgrund des sehr geringen Wärmeinhalts der ankommenden Schmelze bzw. des Schmelzefadens wird das Substrat weit weniger belastet bzw. geschädigt als bei den üblichen Auftragstechnologien. Die Hotmelt-Sprühtechnologie ist umweltfreundlich und deckt insgesamt viele Anwendungen ab, die bislang den gesprühten lösungsmittelbasierten Klebstoffen vorbehalten waren.

Die gute Sprühbarkeit bezieht sich selbstverständlich sowohl auf das eingangs erwähnte „Atomisieren“ als auch auf das „Spinnsprühen“. Für ein gleichmäßiges, durch Spinnsprühen erzeugtes Sprühbild ist bei der jeweiligen Applikationstemperatur eine von der Schergeschwindigkeit weitgehend unabhängige Viskosität der zu sprühenden Masse erforderlich. Wäre dies nicht der Fall, so würde man beispielsweise bei intermittierenden Sprühvorgängen keine konstante Sprühbreite erreichen können. Sowohl beim Beginn als auch bei Beendigung des jeweiligen Sprühzyklus wäre dann aufgrund niedrigerer Schergeschwindigkeit die Viskosität erhöht und demzufolge das Sprühbild verändert.

Das Sprühverhalten zeichnet sich insbesondere durch folgende Eigenschaften aus:

- a) Temperaturschwankungen zwischen 140 und 160 °C wirken sich auf die Haftwerte nur in einem Ausmaß von ± 14 % aus, bezogen auf ein Auftragsgewicht von 4 g/m²
 - b) Schwankungen im Auftragsgewicht innerhalb von 2 bis 4 g/m² wirken sich auf die Haftwerte nur im Bereich von ± 7 % aus.
 - c) Auch die Applikationsmethoden wie Control Coat oder Spinnsprühen haben auf die Haftwerte einen nur geringen Einfluß, nämlich ± 6 %.
-

Weitere positive Eigenschaften des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes sind nicht nur seine hohe Anfangshaftung, sondern auch die Steigerung der Haftwerte nach Alterung. Sie liegen im Bereich von 20 bis 60 %.

Weitere positive Eigenschaften der erfindungsgemäßen Klebstoffe sind: Steigerung der Haftwerte bezüglich der Naßfestigkeit um 29 % bis 126 % und

Faserriß des Verbundwerkstoffes nach erfolgter Alterung sowie bei der Naßfestigkeit und auch beim Anfangshaftwert.

Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe eignen sich zum Verbinden unterschiedlichster Materialien. So lassen sich Materialien wie Polyolefinfolien, beispielsweise Polyethylenfolien oder Polypropylenfolien, Polyolefinvliese, beispielsweise ~~Polyethylenvliese oder Polypropylenvliese, Polyurethanfolien, Polyurethanschäume, Folien oder Formkörper aus Cellulosederivaten, beispielsweise aus Zellstoff (Tissues), Folien oder Formkörper aus Polyacrylaten oder Polymethacrylaten, Folien oder Formkörper aus Polyester untereinander verbinden.~~ Eine Verbindung ist dabei sowohl unter gleichen Materialien als auch unter verschiedenen Materialien möglich.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Klebstoff zur Herstellung eines mindestens eine Vliesstofflage enthaltenden Verbundwerkstoffes eingesetzt. Besonders bevorzugt ist es, wenn als Vliesstofflage ein Polypropylen-Spinnvlies mit einem Flächengewicht von etwa 10 bis etwa 25 g/m², insbesondere etwa 15 bis etwa 20 g/m² eingesetzt wird.

Als zweites, mit dem Substrat zu verklebendes Material eignet sich insbesondere eine Vliesstofflage, vorzugsweise eine Vliesstofflage, die ein Polyolefin enthält oder aus einem Polyolefin besteht.

Unter einer "Vliesstofflage" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein flexibles Flächengebilde verstanden, das nicht durch die klassische Methode der Gewebebindung von Kette und Schuß oder durch Maschenbildung, sondern durch Verschlingung und/oder kohäsive und/oder adhäsive Verbindung von Textilfasern hergestellt wird. ~~Unter Vliesstoffen werden damit lockere Materialien aus Spinnfasern oder Filamenten, meist aus Polypropylen, Polyester oder Viscose hergestellt, verstanden, deren Zusammenhalt im allgemeinen durch die den Fasern eigene Haftung gegeben ist.~~ Hierbei können die Einzelfasern eine Vorzugsrichtung aufweisen (orientierte oder Kreuzlage-Vliese) oder ungerichtet sein (Wirrvliese). Die Vliese können mechanisch verfestigt werden durch Vernadeln, Vermaschen oder durch

Verwirbeln mittels scharfer Wasserstrahlen (sog. spunlaced Vliese). Adhäsiv verfestigte Vliese entstehen durch Verkleben der Fasern mit flüssigen Bindemitteln (beispielsweise Acrylat-Polymere, SBR/NBR, Polyvinylester- oder Polyurethan-Dispersionen) oder durch Schmelzen bzw. Auflösen von sogenannten Bindefasern, die dem Vlies bei der Herstellung beigemischt wurden. Bei der kohäsiven Verfestigung werden die Faseroberflächen durch geeignete Chemikalien gelöst und ~~durch Druck verbunden oder bei erhöhter Temperatur verschweißt. Vliese aus~~ sogenannten Spinnvliesen, d.h. durch Verspinnen und anschließendes Ablegen, Aufblasen oder Aufschwemmen auf ein Transportband hergestellte Flächengebilde, nennt man Spinnvliesstoffe. Zusätzliche Fäden, Gewebe oder Gewirke enthaltende Vliesstoffe gelten als verstärkte Vliesstoffe.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Klebstoff zur Herstellung eines mindestens eine Vliesstofflage enthaltenden Verbundwerkstoffs eingesetzt. Besonders bevorzugt ist es, wenn als Vliesstofflage ein Polypropylen-Spinnvlies mit einem Flächengewicht von etwa 10 bis etwa 25 g/m², insbesondere etwa 15 bis etwa 20 g/m² eingesetzt wird.

Aufgrund dieser positiven Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe für Konstruktionsverklebungen im Hygienebereich, insbesondere zum Verkleben von Windeln und Damenbinden.

Weitere Anwendungen sind Verpackungsindustrie, Automobilzulieferindustrie, Bauindustrie usw..

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen erläutert.

I Ausgangsstoffe zur Herstellung der Schmelzklebstoffe

1. Poly- α -olefine: Vestoplast 508, 704 und 750 (Terpolymere aus Ethylen, Propylen und Butylen) der Fa. Hüls AG.
2. Öle: Primol 352 der Fa. Esso, ein medizinisches Weißöl,
3. Harze: MBG-278 und Regalite R-R91 (Cyclopentadienharze) der Fa. Hercules,
4. Antioxidantien: Irganox 1010 der Fa. Ciba Geigy.

II Herstellung und Eigenschaften der Schmelzklebstoffe

Zur Herstellung der Schmelzklebstoffe werden die obengenannten Ausgangsstoffe entsprechend den in Tabelle 1a) angegebenen Mengenanteilen in der Schmelze bei 160 bis 170 °C in der Reihenfolge Öl + Antioxidans, Harz und Poly- α -olefin aufgeschmolzen und solange bei 160 bis 170 °C gerührt, bis die Mischung stippenfrei (homogen) wurde. Dazu wurden im allgemeinen 2 bis 4 Stunden benötigt. Weiterhin ist es zweckmäßig, unter Vakuum und/oder Inertgas-Atmosphäre (Stickstoff) zu arbeiten.

Die erhaltenen Schmelzklebstoffe haben die in der Tabelle 1b) angegebenen Eigenschaften.

III Klebetechnische Untersuchungen der Schmelzklebstoffe

1. Die Sprühversuche wurden mit dem Gerät CT 325 der Fa. Meltex, Lüneburg, durchgeführt. Als Sprühköpfe wurden die Modelle CF 203 und CF 205 der Fa. Nordson verwendet. Das Kürzel CF steht für Controlled Fiberisation. Bei den hier eingesetzten CF-Auftragsköpfen wird der aus der Düse austretende Klebstoff durch gezielte Verwirbelung mit Druckluft in eine spiralförmige Bewegung versetzt. Dieses Verfahren ermöglicht ein kontrolliertes, flächendeckendes und kantenscharfes Applizieren von Schmelzklebern.

Auftragsmenge:	3,0 bis 4,0 g · m ⁻²
Auftragsgeschwindigkeit	100 m · min ⁻¹
Temperatur im Schmelzbehälter:	160 °C
Sprühlufttemperatur:	180 °C
Klebstofftemperatur:	160 °C

Mit diesen Angaben wurden Verbunde hergestellt, bei denen einerseits auf die Folie gesprüht wurde und das Vlies gegenlief und bei denen andererseits auf das Vlies gesprüht wurde und die Folie gegenlief.

Als Folie wurde verwendet 4P-PE-Folie, d.h. eine Polyethylen-Folie mit einer Dicke von etwa 10 bis etwa 50 μm , insbesondere etwa 20 bis etwa 30 μm .

~~Als Vlies wurde verwendet Corosoft Plus H, einem Vlies aus Polypropylen mit einem Flächengewicht von 14 bis 30 g/m^2 , insbesondere 17 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$.~~

Der Schmelzklebstoff wurde im Falle a) auf die Folie gesprüht, die dann mit dem Vlies verbunden wurde. Im Falle von b) wurde der Klebstoff auf das Vlies gesprüht, welches dann mit der Folie verbunden wurde.

2. Die Haftwert-Untersuchungen sind in Tabelle 1 c) zusammengefaßt.

IV Ergebnisse

Die Untersuchungen der Beispiele 1 und 2 zeigen, verglichen mit dem Vergleich:

- eine deutliche Erhöhung der Anfangsfestigkeit bis hin zum Faserriß unabhängig vom Auftragsgewicht und unabhängig von der Herstellung des Verbundes (Mit anderen Worten, es wurden einerseits die Haftwerte beim Verbund Folie / Vlies, wie auch beim Verbund Vlies / Folie deutlich verbessert.),
- eine deutliche Erhöhung der Haftwerte mit Faserriß nach erfolgter Alterung, bezogen auf die Anfangsfestigkeit, unabhängig von der Herstellung des Verbundes und
- eine deutliche Erhöhung der Naßhaftwerte mit Faserriß, bezogen auf die Anfangsfestigkeit, unabhängig von der Herstellung des Verbundes und
- eine deutliche und schrittweise Reduzierung der Haftwerte der Vergleichsprobe nach der Alterung und beim Naßtest.

V Beschreibung der Meßmethoden:

- Schmelzviskosität Brookfield Modell RVT DV II, 150 °C, Spindel 27; nach ASTM D 3236-88,
- Erweichungspunkt nach ASTM E 28,
- Nadelpenetration (100/25/5) in Anlehnung an DIN 52010 in 0,1 mm,

- Schälfestigkeit (sogenannter Haftwert) in Anlehnung an DIN 53 530 mit einer Zugprüfmaschine der Fa. Zwick Typ 1435 bei 20 °C und 50 % rel. Luftfeuchte. Das Muster von 50 mm Breite wird mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/min in einem Winkel von 180 °C getrennt. Die Angabe erfolgt in $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die Musterbeschichtung wurde frühestens nach 48 h vermessen.
- Alterungsverhalten wurde durch eine sogenannte Schnellalterung simuliert (~~72 h bei 60 °C, mit anschließender Abkühlzeit von mind. 24 h).~~
- Naßfestigkeit (zu vermessende Probe wird 1 h in eine 0,9 %ige Natriumchlorid-Lösung eingelegt und anschließend vermessen, interne Prüfmethode).
- Kristallinität nach DTA-Analyse in Anlehnung an DIN 53765.

Tab. 1a): Zusammensetzung der Schmelzklebstoffe

Rohstoffe		Schmelzklebstoff		
Rohstoffart	Handels- / Anteil name	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleich
APAO	Vestoplast 704 %	22,5 %	35,0 %	70 %
APAO	Vestoplast 508 %	22,5 %	-	-
APAO	Vestoplast 750 %	-	5,0 %	-
Weichmacher	Napvis D-10 %	-	-	5,0 %
Öl	Primol 352 %	19,0 %	19,0 %	-
Harz	MBG – 278 %	35,0 %	20,0 %	-
Harz	Regalite (R)-R 91 %	-	20,0 %	-
Harz	Escorez %	-	-	25,0
Antioxidans	Irganox 1010 %	1,0 %	1,0 %	0,4 %

Tab. 1b): Eigenschaften der Schmelzklebstoffe

Eigenschaft	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleich
Schmelzviskosität [mPas] bei 150 °C	1485	1137	4580
Nadelpenetration [(100/25/5) 0,1 mm]	42	89	17
Erweichungspunkt [°C]	79	76	96

Tab. 1c): Haftwerte der Verklebungen von F lie und Vlies

a) Klebstoff bei 160 °C auf Folie gesprüht

Haftwerte	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleich
Auftrag in g m^{-2}	ca. 3,6	ca. 3,4	4,0
Haftwert in N cm^{-1}	0,54	0,48	0,28
Haftwert in N cm^{-1} nach Alterung	0,84	0,64	0,20
Naßfestigkeit N cm^{-1}	1,22	0,62	0,12

b) Klebstoff bei 160 °C auf Vlies gesprüht

Haftwerte	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleich
Auftrag in g m^{-2}	3,6	ca. 3,4	3,8
Haftwert in N cm^{-1}	0,70	0,52	0,30
Haftwert in N cm^{-1} nach Alterung	0,84	0,63	0,26
Naßfestigkeit N cm^{-1}	1,28	0,62	0,08

Patentansprüch

1. Sprühbarer Schmelzklebstoff mit einer Viskosität von 500 bis 4 000 mPas bei 150 °C mit folgender Zusammensetzung:
 - A) 30 bis 70 Gew.-% mindestens eines Poly- α -olefins mit einem Erweichungspunkt (Ring- und Kugel-Methode) zwischen 70 und 130 °C, einer Schmelzviskosität bei 190 °C zwischen 1 000 und 20 000 mPas, einer Dichte $< 0,90 \text{ g/cm}^3$, einer Nadelpenetration zwischen 8 und 40 0,1 mm, einem Molekulargewicht von max. 100 000 (Gewichtsmittel) bzw. mindestens 4 000 (Zahlenmittel), wobei die aus dem Gewichtsmittel und dem Zahlenmittel des Molekulargewichtes gebildete Differenz den 6fachen Wert des Zahlenmittels nicht übersteigen darf,
 - B) 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines Öls,
 - C) 20 bis 60 Gew.-% mindestens eines Kohlenwasserstoff-Harzes mit einem Erweichungsbereich von 70 bis 140 °C und
 - D) gegebenenfalls Zusätzen.
2. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch seine Viskosität im Bereich von 700 bis 1 900 mPas bei 150 °C, gemessen nach ASTM D 3236-88.
3. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es weitgehend amorph ist und folgende Monomerenzusammensetzung aufweist:
 - 3 bis 75 Gew.-% eines α -Olefins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,
 - 25 bis 95 Gew.-% Propen und
 - 0 bis 20 Gew.-% Ethen.
4. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das paraffinische Öl ein medizinisches Weißöl ist.
5. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoff-Harz ein KW-Harz mit 5 bis 9 C-Atomen ist.

6. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz mindestens ein Stoff der folgenden Gruppe ist: Wärme- und Licht-Stabilisator, optischer Aufheller, Antistatikum, Gleit- und Antiblockmittel, Nukleierungsmittel, Farbstoff, Pigment oder flammhemmendes Mittel.
7. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe ~~der Komponenten B und C mindestens 30, vorzugsweise mindestens 35 und~~ insbesondere mindestens 45 Gew.-% der Summe der Komponenten A + B + C ausmacht.
8. Herstellung des Schmelzklebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 durch Mischen der Rohstoffe unter einer Inertgas-Atmosphäre und/oder unter Vakuum im Temperaturbereich von 150 bis 200 °C.
9. Verwendung des Schmelzklebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 für Konstruktionsverklebungen im Hygienebereich, insbesondere zum Verkleben von Windeln, Slipeinlagen und Damenbinden.
10. Verwendung des Schmelzklebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Verkleben von Folien, insbesondere aus Polyolefinen und von Vliesen, insbesondere aus Polypropylen, wobei die Auftragstemperatur zwischen 120 und 180 °C, vorzugsweise zwischen 140 und 160 °C liegt und das Auftragsgewicht zwischen 2 und 10, vorzugsweise zwischen 3 bis 4 g/m² variiert und die Auftragsgeschwindigkeit zweckmäßigerweise zwischen 50 und 400 m/min liegt.

Zusammenfassung

„Sprühbarer Schmelzklebstoff“

Es wird ein Schmelzklebstoff beschrieben, der sich aus mindestens einem Poly- α -olefin mit bestimmten physikalischen Eigenschaften sowie mindestens einem Öl ~~und mindestens einem Kohlenwasserstoff-Harz zusammensetzt.~~ Neben diesen wesentlichen Komponenten können noch weitere Stoffe zugesetzt werden, wie z.B. Stabilisatoren. Die Viskosität des Schmelzklebstoffes liegt im Bereich von 500 bis 4 000 mPas bei 150 °C und ist bei 160 °C sehr gut sprühbar. Mit den erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffen werden hervorragende Haftwerte erzielt: Sie sind bereits anfangs sehr hoch und steigern sich noch nach Alterung sowie nach Lagerung in einer NaCl-Lösung.

THIS PAGE BLANK (USPTO)